

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-279637

(43)Date of publication of application : 05.10.1992

(51)Int.Cl.

C08J 3/12
B01J 13/02
C08F291/00

(21)Application number : 03-152167

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 29.05.1991

(72)Inventor : SAKURAI FUJIO
KASAI KIYOSHI
KONDOU MINORI

(30)Priority

Priority number : 02323079 Priority date : 28.11.1990 Priority country : JP

(54) FINE HOLLOY POLYMER PARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain fine hollow polymer particles, good in polymerization stability and excellent in shielding properties, gloss, adhesion and film strength by polymerizing a specific monomer component in the presence of specified fine polymer particles in an aqueous medium using a water-soluble polymerization initiator.

CONSTITUTION: The objective fine particles are obtained by polymerizing (B) 100 pts.wt. monomer component composed of (iv) 0.1-35wt.% ionic monomer, (v) 65-99.9wt.% nonionic monomer capable of reducing the solubility parameter with a change from the monomer into a polymer during polymerization and (vi) 0-35wt.% nonionic monomer other than the aforementioned component (v) in the presence of (A) 10-300 pts.wt. fine polymer particles prepared by polymerizing monomers composed of (i) 0-35wt.% ionic monomer, (ii) 65-100wt.% nonionic monomer increasing or unchanging the solubility parameter with a change from the monomer into a polymer during the polymerization and (iii) 0-35wt.% nonionic monomer other than the above-mentioned component (ii) in an aqueous medium using a water-soluble polymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-279637

(43) 公開日 平成4年(1992)10月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12	Z	7918-4F		
B 0 1 J 13/02				
C 0 8 F 291/00	MP Z	7142-4 J		
		8317-4G	B 0 1 J 13/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平3-152167	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月29日	(72) 発明者	桜井 富士夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平2-323079	(72) 発明者	笠井 澄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(32) 優先日	平2(1990)11月28日	(72) 発明者	近藤 みのり 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 中空ポリマー微粒子およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 製造時の重合安定性がよく、さらに隠蔽性、光沢、密着性、塗膜強度、耐水性、耐アルカリ性に優れた中空ポリマー微粒子。

【構成】 下記の重合体微粒子 (A) 10～300重量部の存在下に、下記モノマー成分 (B) 100重量部を水性媒体中で重合する。

(A) ; a) イオン性モノマー 0～35重量%、b) 重合時に溶解度が変化しないか、増加する非イオン性モノマー 65～100重量%、c) 前記 b) 成分以外の非イオン性モノマー 0～35重量%からなるモノマーを重合して得られる重合体微粒子。

(B) ; a) イオン性モノマー 0.1～35重量%、b) 重合時に溶解度が減少する非イオン性モノマー 65～99.9重量%、及び c) 前記 b) 成分以外の非イオン性モノマー 0～35重量%からなるモノマー成分。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の条件を満たす重合体微粒子 (A) 10～300重量部の存在下に、下記の条件を満たすモノマー成分 (B) 100重量部を水性媒体中で水溶性重合開始剤を用いて重合して得られる単一の内孔を有する中空ポリマー微粒子。

(A) ;

(A-a) イオン性モノマー0～35重量%、

(A-b) 重合時にモノマーからポリマーへの変化にともない、溶解度パラメーターが変化しないか、または増加する非イオン性モノマー65～100重量%、および

(A-c) 前記 (A-b) 成分以外の非イオン性モノマー0～35重量%からなるモノマーを重合して得られる重合体微粒子。

(B) ;

(B-a) イオン性モノマー0.1～35重量%、

(B-b) 重合時にモノマーからポリマーへの変化にともない、溶解度パラメーターが減少する非イオン性モノマー65～99.9重量%、および

(B-c) 前記 (B-b) 成分以外の非イオン性モノマー0～35重量%からなるモノマー成分。

【請求項2】 重合体微粒子 (A) とモノマー成分 (B) の組み合わせのうち、(A-b) 成分からなるポリマーの溶解度パラメーター [δ (A-b), p] と (B-b) 成分のモノマーの溶解度パラメーター [δ (B-b), m] の差の絶対値が1.0以下である請求項1記載の中空ポリマー微粒子。

【請求項3】 請求項1記載の重合体微粒子 (A) 10～300重量部の存在下に、請求項1記載のモノマー成分 (B) 100重量部を、下記の条件を満たす重合温度で乳化重合することを特徴とする中空ポリマー微粒子の製造方法。

$-25 < T_g(A) - T$ 、かつ

$-25 < T_g(B) - T$

【式中、 $T_g(A)$ は重合体微粒子 (A) のガラス転移温度 (°C)、 $T_g(B)$ はモノマー成分 (B) のみを重合して得られる重合体のガラス転移温度 (°C)、 T は乳化重合温度 (°C) を示す。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、中空ポリマー微粒子に関し、さらに詳細には紙、繊維、皮革、金属などのコーティング剤、あるいは各種の塗料などに使用しうる光散乱用あるいは光散乱助剤またはマイクロカプセルとして有用である単一の内孔を有する中空ポリマー微粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】 粒子内部に内孔を有するポリマー粒子は、その内孔に各種の物質を含有させることにより、マイクロカプセル粒子として、あるいはその内孔を中空に

することで、例えば光散乱用として利用される中空ポリマー粒子などの有機素材として、利用されている。従来、内孔を有するポリマー粒子の製造方法としては、下記の方法が知られている。①ポリマー粒子中に発泡剤を含有させ、その後この発泡剤を発泡させる方法。②ポリマーにブタンなどの揮発性物質を封入し、その後この揮発性物質をガス化膨潤させる方法。③ポリマーを溶融させ、これに空気などの気体ジェットを吹きつけ、気泡を封入する方法。④ポリマー粒子の内部にアルカリ膨潤性の物質を浸透させて、アルカリ膨潤性の物質を膨潤させる方法。⑤w/o/w型モノマーエマルジョンを作製し、重合を行う方法。⑥不飽和ポリエステル溶液中に顔料を懸濁させた懸濁液中で、モノマーを重合する方法。⑦架橋ポリマー粒子をシードとして、相溶性の異なるポリマーをそのシード上に重合、架橋する2段階架橋方法。⑧ポリマーの重合収縮により製造する方法。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記①～③、⑤および⑥の製造方法では、製造条件のコントロール、あるいは所望の内孔を有するポリマー粒子を安定に製造することが難しかった。前記④の製造方法では、耐熱性、耐水性、乾燥性などが劣るものとなり、⑦の製造方法では、光散乱剤あるいはマイクロカプセルとして機能させるのに十分な内孔を形成し得ない。前記⑧の製造方法による粒子は、耐熱性、光散乱性などに優れるが、光沢などに劣る。本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、重合安定性がよく、隠蔽性、光沢、密着性、塗膜強度、耐水性、耐アルカリ性が飛躍的に向上した中空ポリマー微粒子を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記の条件を満たす重合体微粒子 (A) 10～300重量部の存在下に、下記の条件を満たすモノマー成分 (B) 100重量部を水性媒体中で水溶性重合開始剤を用いて重合して得られる単一の内孔を有する中空ポリマー微粒子を提供するものである。

(A) ;

(A-a) イオン性モノマー0～35重量%、

(A-b) 重合時にモノマーからポリマーへの変化にともない、溶解度パラメーターが変化しないか、または増加する非イオン性モノマー65～100重量%、および

(A-c) 前記 (A-b) 成分以外の非イオン性モノマー0～35重量%からなるモノマーを重合して得られる重合体微粒子。

(B) ;

(B-a) イオン性モノマー0.1～35重量%、

(B-b) 重合時にモノマーからポリマーへの変化にともない、溶解度パラメーターが減少する非イオン性モノマー65～99.9重量%、および

(B-c) 前記 (B-b) 成分以外の非イオン性モノマ

—0～35重量%からなるモノマー成分。

【0005】また、本発明は、前記ポリマー微粒子(A)10～300重量部の存在下に、前記モノマー成分(B)100重量部を、下記の条件を満たす重合温度で乳化重合することを特徴とする中空ポリマー微粒子の製造方法を提供するものである。

—25<Tg(A)—T、かつ

—25<Tg(B)—T

〔式中、Tg(A)はポリマー微粒子(A)のガラス転移温度(℃)、Tg(B)はモノマー成分(B)のみを重合して得られる重合体のガラス転移温度(℃)、Tは乳化重合温度(℃)を示す。〕

【0006】重合体微粒子(A)

重合体微粒子(A)は、(A-a)イオン性モノマー0～35重量%、(A-b)重合時にモノマーからポリマーへの変化にともない、溶解度パラメーターが変化しないか、または増加する非イオン性モノマー65～100重量%、および(A-c)前記(A-b)成分以外の非イオン性モノマー0～35重量%からなるモノマーを重合して得られる。イオン性モノマー(A-a)としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などの重合性不飽和カルボン酸が挙げられる。(A-a)成分の使用量は、0～35重量%、好ましくは0.1～25重量%、さらに好ましくは0.5～25重量%、特に好ましくは1～15重量%である。

(A-a)成分が35重量%を超えると、得られる中空ポリマー微粒子の耐水性、耐アルカリ性などが劣るものである。モノマーからポリマーへの変化にともない、溶解度パラメーターが変化しないか、または増加する性質を有する非イオン性モノマー(A-b)としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルシアン化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチルなどのメタクリル酸アルキルエステル、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの有機酸ビニル化合物、ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシル基含有モノマー、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基含有モノマー、アクリルアミドなどのアミド系モノマーなどのほか、α-オレフィン類、ビニルエーテル類、ハロゲン化ビニリデン類などを挙げることができる。

【0007】これらのうち、ビニルシアン化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、有機酸ビニル化合物、ヒドロキシル基含有モノマーなどが好ましく、さらに好ましくはビニルシアン化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、特に好ましくは重合体のガラス転移温度が50℃以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステルである。(A-b)成分の使用量は、65～100重量%、好ましくは75～99.9重量%、さらに好まし

くは80～99.5重量%、特に好ましくは85～99重量%であり、65重量%未満では内孔の形成が不確実になる。

【0008】前記(A-b)成分以外の非イオン性モノマー(A-c)としては、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル化合物、クロルスチレン、ブロムスチレンなどのハロゲン化芳香族ビニル化合物、アクリル酸1-ブチル、アクリル酸n-ブチルなどのアクリル酸アルキルエステルの一部などが挙げられる。

【0009】また、この(A-c)成分には、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートなどのジビニルもしくはトリビニル系モノマー、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有モノマー、N-メチロールアクリルアミドなどのN-メチロール化合物、ビニルトリエトキシシランなどのシラン基含有モノマーなどの架橋性モノマーを必要に応じて使用することもできる。(A-c)成分の使用量は、0～35重量%、好ましくは0～25重量%、さらに好ましくは0～20重量%、特に好ましくは0～15重量%であり、その使用量が過大の場合には、得られる中空ポリマー微粒子の内孔の形成が不確実となる傾向を示すので好ましくない。

【0010】重合体微粒子(A)の重合に際しては、アニオン型、ノニオン型、カチオン型、両性型などの乳化剤、および/または分散剤(懸濁保護剤)を使用する。これらは、1種または2種以上を併用することができる。乳化剤としては、例えばロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウムなどのロジン酸塩；オレイン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムなどの脂肪酸のナトリウムもしくはカリウム塩およびラウリル硫酸ナトリウムなどの脂肪族アルコールの硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物塩などのアニオン型乳化剤；ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型などの非イオン型乳化剤が好ましい。なかでも、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物塩、ポリエチレングリコールのアルキルフェニルエーテル型が好ましい。

【0011】カチオン型乳化剤としては、第4級アンモニウム塩型などがあるが、水性分散体をカチオン型とする場合に、単独またはノニオン型と併用して使用される。また、分散剤としては、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールなどの親水性合成高分子物質；ゼラチン、水溶性性

5

デンプンなどの天然親水性高分子物質；カルボキシメチルセルロースなどの親水性半合成高分子物質などを挙げることができる。乳化剤および／または分散剤の使用量は、前記(A-a)～(A-c)成分の合計量100重量部に対し、5重量部以下、好ましくは2重量部以下、さらに好ましくは1重量部以下である。5重量部を超えると、重合中の新粒子の発生により、粒子径の分布が著しく不均一となり、また得られる中空ポリマー微粒子の内孔が不確実となるので好ましくない。

【0012】重合開始剤としては、例えばクメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどで代表される有機ハイドロパーオキシド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸処方／スルホキシレート処方の混合系処方などで代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系の開始剤；さらに過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどを使用することができる。

【0013】重合開始剤としては、好ましくは過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシドに、必要に応じて還元剤を組み合わせたものである。特に好ましくは、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩である。重合開始剤は、(A-a)～(A-c)成分の合計量100重量部に対し、0.02～2重量部、好ましくは0.05～0.8重量部である。重合温度としては、通常、5～95℃が良好であり、特に50～90℃が好ましい。なお、各種のモノマーは、これを一括してまたは分割して、あるいは連続的に滴下して系に加えることができる。

【0014】連鎖移動剤としては、例えばt-ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、t-ヘキシルメルカプタンなどのメルカプタン類、四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン系化合物を挙げることができる。連鎖移動剤の使用量は、(A-a)～(A-c)成分の合計量100重量部に対し、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。かくて得られる重合体微粒子(A)の重量平均分子量は、1万以上、好ましくは5万以上、さらに好ましくは10万以上、特に好ましくは20～70万にすると、得られる中空ポリマー微粒子の内孔の形成を確実にすることができる。1万未満では、内孔の形成が不確実または非中空となりよく好ましくない。重合体微粒子(A)の重量平均分子量の調整は、モノマー成分(B)を重合する際の重合安定性の向上などに効果的である。

【0015】なお、重合体微粒子(A)の製造は、2段階以上のシード乳化重合(多段階重合)で行ってもよ

6

く、得られる重合体微粒子(A)の最終的な組成が、前記した(A-a)～(A-c)の各組成の範囲にあればよい。この多段階重合によって重合体微粒子(A)を製造することは、得られる中空ポリマー微粒子の粒子径のコントロールおよび均一化を図るうえで好ましい。なお、重合体微粒子(A)の平均粒子径は、0.05～15μmが好ましく、さらに好ましくは0.1～10μm、特に好ましくは0.15～5μmである。この重合体微粒子(A)の平均粒子径が過大であると、該微粒子の製造が困難であり、また得られる中空ポリマー粒子の隠蔽性、光沢などが劣り、一方平均粒子径が過少であると、得られる中空ポリマー微粒子の内孔の形成が不確実になる。以上の重合体微粒子(A)を用いて、中空ポリマー微粒子を製造することにより、耐水性、耐アルカリ性、耐熱性などに優れ、充分な内孔を有する中空ポリマー微粒子を得ることができる。

【0016】モノマー成分(B)

モノマー成分(B)は、(B-a)イオン性モノマー0.1～35重量%、(B-b)重合時にモノマーからポリマーへの変化にともない、溶解度パラメーターが減少する非イオン性モノマー65～99.9重量%、および(B-c)前記(B-b)成分以外の非イオン性モノマー0～35重量%からなる。イオン性モノマー(B-a)としては、前記(A-a)成分と同様のものを挙げることができる。(B-a)成分の使用量は、0.1～35重量%、好ましくは0.5～25重量%、さらに好ましくは1～15重量%である。(B-a)成分が0.1重量%未満では、内孔の形成が困難であり、一方35重量%を超えると、得られる中空ポリマー微粒子の耐水性、耐アルカリ性が劣る。

【0017】モノマーからポリマーへの変化にともない、溶解度パラメーターが減少する性質を有する非イオン性モノマー(B-b)としては、架橋性モノマー以外の前記(A-c)成分と同様のものを挙げることができる。これらのうち、得られる重合体のガラス転移温度が50℃以上のものが好ましく、特に好ましくはスチレン、p-メチルスチレン、エチルスチレン、α-メチルスチレンである。(B-b)成分の使用量は、65～99.9重量%、好ましくは75～99.9重量%、さらに好ましくは80～99.5重量%、特に好ましくは85～99重量%の範囲であり、この範囲で得られる中空ポリマー微粒子の内孔の確実な形成を行うことができる。(B-b)成分の使用量が65重量%未満では、内孔の形成が不十分で不確実になる。

【0018】前記(B-b)成分以外の非イオン性モノマー(B-c)としては、前記(A-b)成分で例示したと同様のモノマーを挙げることができる。さらに、得られる中空ポリマー微粒子に耐熱性や耐溶剤性が要求される場合には、(A-c)成分で例示した架橋性モノマーを(B-c)成分として適宜使用することができ

る。(B-c)成分の使用量は、0~35重量%、好ましくは0~25重量%、さらに好ましくは0~20重量%、特に好ましくは0~15重量%である。(B-c)成分の使用量が過大であると、得られる中空ポリマー微粒子の内孔の形成が不確実となり好ましくない。

【0019】なお、前記ポリマー微粒子(A)とモノマー混合物(B)の組み合わせのうち、(A-b)成分からなるポリマーの溶解度パラメーター $[\delta(A-b), p]$ と(B-b)成分のモノマーの溶解度パラメーター $[\delta(B-b), m]$ の差は、その絶対値が1.0以下、特に0.6以下であることが、中空ポリマー微粒子の内孔の確実かつ対称的な形成の上で好ましい。この溶解度パラメーター $[\delta(A-b), p]$ と溶解度パラメーター $[\delta(B-b), m]$ の差の絶対値が1.0を超える組み合わせでは、非中空の微粒子が発生し、また内孔の形成も不確実で非対称的なものとなりやすい。また、(A-b)成分からなるポリマーの溶解度パラメーター $[\delta(A-b), p]$ と(B-b)成分からなるポリマーの溶解度パラメーター $[\delta(B-b), p]$ の差は、好ましくは+0.5~-1.0、さらに好ましくは+0.3~-0.5の範囲であり、このような範囲となすことによって、得られる中空ポリマー微粒子の内孔の割合を高めるうえで好ましい。

【0020】ここで、溶解度パラメーターは、各種モノマーについては、J. Brandrup, E. H. Immergut編、Polymer Handbook, P. IV-337, Interscience (1975)で示す値を採用し、またポリマーについては、Small, P. S., J. Appl. Chem., 3, 75 (1973)に示される。 $\delta = d \cdot \Sigma G_i / M$ [式中、 δ は溶解度パラメーター、 d は比重、 G_i はi構造のアトラクションコンスタント(Attraction Constant)、 M は分子量を示す]で算出されるものを採用して求めた値である。

【0021】本発明の中空ポリマー微粒子

本発明の中空ポリマー微粒子は、前記重合体微粒子(A)10~300重量部、好ましくは30~250重量部、さらに好ましくは50~200重量部の存在下に、前記モノマー成分(B)100重量部を、好ましくは5重量部以下の乳化剤および/または分散剤、5重量部以下の水溶性重合開始剤を用いて、水性媒体中で重合して得られる。重合体微粒子(A)の量が、モノマー成分(B)100重量部に対して、10重量部未満では、中空ポリマー微粒子の内孔が著しく小さくなり、一方300重量部を超えると、内孔が生成しなくなる。

【0022】モノマー成分(B)の重合に際して用いられる乳化剤および/または分散剤は、重合体微粒子(A)の重合に用いられるものと同様のものでよい。乳化剤および/または分散剤の使用量は、モノマー成分(B)のみからなる重合体粒子が多量に生成することを

抑制し、重合体微粒子(A)とモノマー成分(B)から生成する重合体の複合化された粒子である中空ポリマー微粒子の生成を促進させるために、モノマー成分(B)100重量部に対して、好ましくは2重量部以下、さらに好ましくは1重量部以下である。乳化剤および/または分散剤の使用量が、(B)成分100重量部に対して、5重量部を超えると、重合中の(B)成分のみの新粒子の発生により目的の中空ポリマー微粒子を効率よく得ることができない。重合開始剤としては、水溶性重合開始剤が好ましく、特に過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性過硫酸塩が好ましく、必要に応じて還元剤を組み合わせることができる。重合開始剤の使用量は、モノマー成分(B)100重量部に対して、好ましくは0.05~2重量部、さらに好ましくは0.05~0.8重量部である。

【0023】重合温度は、通常、5~95℃が良好であり、特に50~90℃が好ましい。特に、本発明の中空ポリマー微粒子は、下記条件を満たす重合温度で乳化重合することが好ましい。

$$-25 < T_g(A) - T, \text{ かつ}$$

$$-25 < T_g(B) - T$$

[式中、 $T_g(A)$ は重合体微粒子(A)のガラス転移温度(℃)、 $T_g(B)$ はモノマー成分(B)のみを重合して得られる重合体のガラス転移温度(℃)、 T は乳化重合温度(℃)を示す。] 乳化重合温度 T が、 $T_g(A) + 25^\circ\text{C}$ 以上、または $T_g(B) + 25^\circ\text{C}$ 以上では、ポリマー微粒子が中空とならないか、充分な内孔を形成することが困難となる。

【0024】なお、モノマー成分(B)の重合系への添加法は、これを一括してもしくは分割して、または連続的に滴下して系に加えることができる。中空ポリマー微粒子を効率よく得るためには、分割または連続的に滴下することが好ましく、さらに好ましくは連続的に滴下する方法である。重合系には、そのほか必要に応じて連鎖移動剤を併用することができる。連鎖移動剤としては、重合体微粒子(A)の重合で記述したものから適宜選択することができる。連鎖移動剤の使用量は、モノマー成分(B)100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、さらに好ましくは5重量部以下である。このようにして得られる中空ポリマー微粒子の重量平均分子量は、好ましくは5万以上、さらに好ましくは10万以上、特に好ましくは20~70万であり、このような重量平均分子量とすることによって、該中空ポリマー微粒子の内孔の形成を確実にすることができる。中空ポリマー微粒子の重量平均分子量が1万未満では、内孔の形成が不充分または非中空となりやすい。

【0025】なお、中空ポリマー微粒子を製造する際の重合において、重合系である水性媒体のpHにより、重合安定性および得られる中空ポリマー微粒子の粒子径分布、内孔の生成が少なからず左右される。pHが7以下

の場合は、前記項目について良好であり、目的とする中空ポリマー微粒子が得られる。pHが7を超える場合、重合安定性が低下し、粒子径分布が著しく不均一となり、また内孔の形成が不確実となるため好ましくない。pHが7を超える水性媒体を使用する場合には、炭酸水素ナトリウムのような緩衝剤あるいは酸を添加し、あらかじめ重合系のpHを7以下に下げておくことが好ましい。

【0026】このようにして得られる本発明の中空ポリマー微粒子は、その平均粒子径が好ましくは0.1~20 μ m、さらに好ましくは0.15~18 μ m、特に好ましくは0.15~15 μ m、特に好ましくは0.2~10 μ mである。中空ポリマー微粒子の平均粒子径が、0.1 μ m未満では光散乱助剤として用いたときの隠蔽性が劣り、一方20 μ mを超えるものは、重合安定性が悪く、また重合中に新粒子が発生し、目的とする隠蔽性と光沢をはじめとする各種の物性のバランスがとれない。また、中空ポリマー微粒子は、単一の内孔を有し、その平均内孔径は、平均粒子径の0.25~0.8倍が好ましく、さらに好ましくは0.3~0.75倍、特に好ましくは0.35~0.7倍である。平均内孔径が平均粒子径の0.25倍未満では、隠蔽性がかなり劣り好ましくなく、一方0.8倍を超えるものは隠蔽性と光沢、強度のバランスおよび重合安定性が劣り好ましくない。

【0027】本発明の中空ポリマー微粒子は、製造時には水性分散体として得られ、その固形分濃度は好ましくは10~65重量%、さらに好ましくは20~60重量%であることが、製造上、または実用上の各種配合などに使用するうえで好ましい。また、前記中空ポリマー微粒子の水性分散体は、その重合終了時においては、系のpHが7以下であり、その時点で既に粒子内部に孔を有する中空ポリマー微粒子であるが、粒子の沈降の抑制や塗料配合時などのショックによる粒子凝集を抑制する目的のために、重合終了後に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの恒久塩基あるいはアンモニア、アミンなどの揮発性塩基を添加することによって、水性分散体のpHを7を超える範囲まで高めることが可能である。このようなpHの上昇あるいはこれに続く90℃以上の加熱処理などによる中空ポリマー微粒子の平均粒子径および平均内孔径の変化は、-10~+10%であることが好ましく、さらに好ましくは-5~+5%である。

【0028】なお、水性分散体として得られる中空ポリマー微粒子が、内孔を有するか否かは、簡単に確認できる。すなわち、透過型電子顕微鏡で一般的には確認できるし、さらに比重を測定することによっても確認できる。また、中空ポリマー微粒子は、このようにして得られる水性分散体を乾燥することによって粉末化することができる。粉末化は、一般に行われている水性分散体の粉末化法で粉末化でき、例えば130~160℃にお

る噴霧乾燥、熱風乾燥雰囲気中で、例えば50~70℃でのトレイ乾燥などである。このようにして得られる中空ポリマー微粒子の粉末は、このものが有機溶媒に不溶である場合には、有機溶媒系塗料にも使用することができる。

【0029】以上のような本発明の中空ポリマー微粒子を含有する水性分散体、あるいは中空ポリマー微粒子は、隠蔽性と、光沢、接着性、耐水性、耐溶媒性、耐熱性などの諸物性とのバランスに優れたプラスチックpigメント（有機性樹脂顔料）に有用であり、塗料、紙用被覆剤、インキ、接着剤、粘着剤、プライマー剤、皮革処理剤、金属コーティング剤などに応用できる。また、本発明の中空ポリマー微粒子は、その内包性を利用し、該ポリマー微粒子の内孔に香料、医薬、農薬、染料、洗剤、油脂、食品、酵素、液晶、防錆剤、触媒、難燃剤、老化防止剤、接着剤などを、用途に応じてその有効成分を浸漬処理、減圧もしくは加圧浸漬処理などの手段により封入でき、内部に含まれる有効成分に応じて各種用途に利用することができる。さらに、本発明の中空ポリマー微粒子は、軽量充填剤、保温・遮音材としても有用である。

【0030】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例において、%および部は、重量基準である。また、実施例中における新粒子の発生の有無、粒子の平均粒子径および平均内孔径、ガラス転移温度、重合安定性は、次のようにして評価した。

平均粒子径および平均内孔径の測定

透過型電子顕微鏡（日本電子工業（株）製、JEM-100SX）を用いた電子顕微鏡写真により測定した。

ガラス転移温度の測定

示差走査型熱量計（デュポンインスツルメンツ社製）を用いて測定した。なお、重合体微粒子（A）については、後述する重合体微粒子A-1~A'-4を乾燥して試料とし、モノマー成分（B）のポリマーについては、後述する表3および表4に示すモノマー成分（B）100部を水900部にラウリル硫酸ナトリウム0.5部および過硫酸カリウム0.3部を溶解した水溶液に添加し、攪拌しながら70℃で5時間重合して得られた重合体粒子を乾燥して試料とした。

【0031】新粒子の発生の有無

透過型電子顕微鏡による観察により、目視で判定した。

重合安定性

◎；非常に良好（凝固物の発生ほとんどなし）

○；良好（凝固物の発生微量）

○△；やや良好（凝固物の発生ややあり）

△；やや不安定（凝固物の発生やや多い）

×；不安定（凝固物の発生多い）

××；非常に不安定（凝固物の発生多量、または重合系

がゲル化)

【0032】参考例〔重合体微粒子(A)の製造、Aは本発明の製造例を示し、A'は比較製造例を示す。〕

A-1の製造

メチルメタクリレート(MMA)95部、メタクリル酸(MAA)5部を、水500部にラウリル硫酸ナトリウム0.05部および過硫酸カリウム0.3部を溶解した水溶液に入れ、攪拌しながら70℃で5時間重合して、重合体微粒子A-1を得た。この重合体微粒子A-1は、平均粒子径が0.3μmであり、その水性分散体の固形分濃度は16.5%、pHは2.5であった。

A-2~A-3、A'-1、A'-4の製造

A-1の製造におけるモノマー組成を、表1~2に示すように変更し、それ以外はA-1と同様に重合を行い、重合体微粒子A-2~A-3、A'-1、A'-4を得た。得られた重合体微粒子の水性分散体の物性を表1~2に示す。

【0033】A-4の製造

①メチルメタクリレート(MMA)95部、メタクリル酸(MAA)5部を、水500部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部および過硫酸ナトリウム0.7部を溶解した水溶液に入れ、攪拌しながら85℃で3時間重合して重合体微粒子(S)を得た。この重合体微粒子(S)の平均粒子径は0.04μm、その水性分散体

の固形分濃度は17%、pHは2.5であった(第1段目重合)。②水500gに過硫酸ナトリウム0.4部を溶解し、前記重合体微粒子(S)を固形分換算で0.3部加え、重合系の温度を80℃に保ち、MMA99.5部、MAA0.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1部、水50部を混合乳化したモノマーエマルジョンを、5時間かけて重合系に連続的に滴下し、反応させて重合体微粒子A-4を得た(第2段目重合)。この重合体微粒子A-4は、平均粒子径が0.29μmであり、その水性分散体の固形分濃度は15.3%、pHは2.8であった。

【0034】A-5、A'-2~A'-3の製造

A-4の製造における第2段目重合のモノマー組成を、MMA/エチルメタクリレート/MAA/ジビニルベンゼン=47.9部/35.1部/15部/2部に変更した以外は、同様にして重合体微粒子A-5を得た。また、MMA/MAA=59.9部/40.1部としてA'-2を、さらにMMA/エチルメタクリレート/アクリロニトリル=29.9部/20.1部/10部としてA'-3を同様にして得た。それぞれの物性を表1~2に示す。

【0035】

【表1】

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
モノマー組成(部)					
(A-a)成分					
メチルメタクリレート	95	20	29.5	99.5	48
エチルメタクリレート	-	20	40	-	35
メチルアクリレート	-	-	15	-	-
エチルアクリレート	-	20	-	-	-
アクリロニトリル	-	38	-	-	-
(A-b)成分					
メタクリル酸	5	-	-	0.5	15
アクリル酸	-	2	0.5	-	-
スチレン	-	-	15	-	-
p-メチルスチレン	-	-	-	-	-
ジビニルベンゼン	-	-	-	-	2

13

14

δ (A-b), p	9.25	10.51	9.28	9.25	9.25
<u>粒子物性</u>					
平均粒子径 (μm)	0.3	0.33	0.25	0.29	0.28
粒子径分布	ややシ ャープ	ややシ ャープ	ややシ ャープ	シャ ー ブ	ややシ ャープ
重合安定性	○	○	○	○	○
pH	2.5	2.5	2.7	2.8	2.2
Tg ($^{\circ}\text{C}$)	109	61	70	105	107

【0036】

【表2】

	A'-1	A'-2	A'-3	A'-4
<u>モノマー組成(部)</u>				
(A-a) 成分; メタクリル酸	-	40	20	-
アクリル酸	2	-	-	2
(A-b) 成分				
メチルメタクリレート	-	60	30	18
エチルメタクリレート	25	-	-	50
メチルアクリレート	10	-	-	-
エチルアクリレート	10	-	20	30
アクリロニトリル	10	-	10	-
(A-c) 成分				
スチレン	20	-	20	-
p-メチルスチレン	20	-	-	-
エチレングリコールジメタクリレート	3	-	-	-
ジビニルベンゼン	-	-	-	-
δ (A-b), p	9.93	9.25	9.92	9.15
<u>粒子物性</u> ; 平均粒子径 (μm)	0.23	0.25	0.29	0.28
粒子径分布	ややシ ャープ	ややブ ロード	シャ ー ブ	シャ ー ブ
重合安定性	○	△	○	○
pH	2.5	1.8	2.2	2.5
Tg ($^{\circ}\text{C}$)	67	140	85	39

【0037】実施例1

水300部に重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.8部および還元剤として亜硫酸水素ナトリウム0.3部を溶解させ、重合体微粒子A-1を固形分換算で100部添加し、その系の温度を60℃に保ちながら、スチレン98部、アクリル酸2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1部、水40部を混合乳化したモノマーエマルジョンを、8時間かけて前記系に連続的に滴下し、滴下終了後、系の温度を80℃に昇温し3時間反応を行わせ、ポリマー微粒子P-1を得た。得られたポリマー微粒子の水性分散体の固形分濃度は37%、pHは

40 2.0であった。得られたポリマー微粒子を、透過型電子顕微鏡で観察した結果、平均粒子径0.40 μm 、平均内孔径0.25 μm の中空ポリマー微粒子であった。この水性分散体を、アンモニアでpH9.0に調整し、90℃で2時間加熱処理したのちも、平均粒子径、平均内孔径ともに変化はみられなかった。

【0038】実施例2～5、比較例1～3

実施例1におけるシードとなる重合体微粒子の種類および量を、表3のように変更し、実施例1と同様に重合を行い、ポリマー微粒子P-2～P-5、Q-1～Q-3を得た。それぞれのポリマー微粒子の水性分散体の物性

は、表3に示すとおりである。

【0039】実施例6

水500部に、過硫酸ナトリウム0.5部を溶解させ、重合体微粒子A-1を固形分換算で30部添加し、その系の温度を80℃に保ちながら、スチレン60部、 α -メチルスチレン15部、アクリロニトリル7部、エチレングリコールジメタクリレート3部、メタクリル酸15部、乳化剤であるハイテノールN-08〔第一工業製薬(株)製、アニオン・ノニオン型乳化剤〕0.5部、水30部を混合乳化したモノマーエマルジョンを3時間かけて、前記系に連続的に滴下し、滴下終了後、さらに2時間重合させてポリマー微粒子P-6を得た。得られたポリマー微粒子の水性分散体の固形分濃度は19.5%、pHは1.8であった。得られたポリマー微粒子を、透過型電子顕微鏡で観察した結果、平均粒子径0.48 μ m、平均内孔径0.09 μ mの中空ポリマー微粒子であった。

【0040】実施例7～9、比較例4～7

実施例6におけるシードとなる重合体微粒子の種類および量と、モノマーの種類および量を表3～4のように変更した以外は、実施例1と同様に重合を行い、ポリマー微粒子P-7～P-9、Q-4～Q-7を得た。それぞれのポリマー微粒子の水性分散体の物性を、表3～4に示す。

実施例10

水400部に過硫酸ナトリウム0.3部およびハイテノールN-08〔第一工業製薬(株)製、アニオン・ノニオン型乳化剤〕0.3部を溶解させ、重合体微粒子A-5を固形分で80部添加し、さらに α -メチルスチレン75部、 α -メチルスチレン24.5部、メタクリル酸0.5部を添加し、混合攪拌しながら系の温度を80℃に保ち、10時間かけて重合させてポリマー微粒子P-10を得た。得られたポリマー微粒子の水性分散体の固形分濃度は31.0%、pHは2.8であった。得られたポリマー微粒子を、透過型電子顕微鏡で観察した結果、平均粒子径0.40 μ m、平均内孔径0.22 μ mの中空ポリマー微粒子であった。

【0041】比較例8～9、比較例10～11

実施例10におけるモノマー種類および量を表4のように変更した以外は、実施例10と同様に重合を行い、ポリマー微粒子Q-8～9、Q10～Q11を得た。得られたポリマー微粒子の水性分散体の物性は、表4に示すとおりである。

【0042】応用例

実施例1～10、比較例1～10で得られた各水性分散体を、アンモニアを用いてpH9.0に調整したのち、これを固形分換算で3.75部、ルチル型二酸化チタンの63.5%水性分散体〔大日精化工業(株)製、EP677 White〕を固形分換算で60部、バインダーとしてアクリル系共重合エマルジョン〔日本合成ゴム

(株)製、JSR AE312〕を固形分換算で74部、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート〔チッソ(株)製、テキサノールCS-12〕を2部、ヒドロキシエチルセルロース0.75部、水75部からなる配合物を配合し、粘度が一定になるまで攪拌した。また、比較として、同一配合で中空ポリマー微粒子を使用せずに、酸化チタンのみを75部使用したもの(ベース)、50部使用したもの(プランク)も、同様にして調製した。

【0043】前記各種塗料を、モレスト隠蔽力チャート上およびガラス板上に塗布し、同一の厚さの塗膜となし、3日間風乾した。表5に、これらの塗膜の物理的性質を示す。なお、試験条件は、以下のとおりである。

試験条件

①隠蔽率

隠蔽率試験紙〔日本テストパネル工業(株)製〕に、6ミルアブリケータにて塗布し、20℃、60%RH中にて5日間乾燥後、村上式光沢計にて45°/0°の光沢を試験紙の黒白部について測定し、それらの比率より下式を用いて算出した。(JIS K5400)

隠蔽率=(黒地上の塗膜の45°/0°拡散反射率)/(白地上の塗膜の45°/0°拡散反射率)

【0044】②光沢(ガラス板)

作製した塗料を1日放置後、ガラス板に3ミルアブリケータにて塗布し、20℃、60%RH中にて5日間乾燥後、村上式光沢計にて測定した。

③耐水性

前記②にて作製したガラス板塗膜を1日乾燥後、室温で水に14日間浸漬し、目視で判定した。

○;ふくれ無し、もしくは微小

△;ややふくれあり

×;ふくれ大

××;ふくれが著しく、または剥離

④付着性(密着性)

作製した塗料を、フレキシブル板へ剛毛にて2階塗り(200g/m²)を行い、5日間乾燥後、カミソリで2mm角のゴパン目を作り、セロハンテープで剥離テストを行った。(JIS A6910)

○;90/100以上密着

△;50～90/100密着

×;10～50/100密着

××;0～10/100密着

⑤フィルム強度

5日間乾燥した0.5mmの塗膜を、ダンベル2号で打抜き、オートグラフで評価した(20℃、60%RH)。

【0045】実施例は、いずれも優れた隠蔽性、光沢、密着性、強度を示す。これに対し、比較例1は、重合体微粒子(A)の(A-c)成分が35%を超えて使用されたものであり、モノマー成分(B)の重合終了後に、中空のポリマー微粒子が得られず、この微粒子を塗膜に

用いた場合、隠蔽率の著しく劣るものとなった。比較例2も、重合体微粒子(A)の(A-c)成分が35%を超えて使用されてなるものであり、モノマー成分(B)の重合終了後、中空のポリマー微粒子が得られず、また(B)成分の重合時の重合安定性が著しく低下し、微小な新粒子が多量に発生した。この微粒子を塗膜に用いると、隠蔽性が著しく劣るのみならず、その他の物性も大きく低下した。

【0046】比較例3は、重合体微粒子(A)の(A-b)成分が65%未満のものであり、モノマー成分(B)の重合終了後の粒子内孔が微小であり、該微粒子を塗膜に用いた場合、隠蔽率の劣るものとなった。比較例4は、重合体微粒子(A)の使用量がモノマー成分(B)100部に対し、10部未満のものである。得られた微粒子の内孔は微小であり、該粒子を塗膜に用いると、隠蔽性の劣るものとなった。比較例5は、重合体微粒子(A)の使用量がモノマー成分(B)100部に対し、300部を超えるものである。得られた粒子は、金べい糖状の異形粒子となった。該粒子を塗膜に用いると、隠蔽性に劣る。

【0047】比較例6は、モノマー成分(B)の(B-a)成分が使用されないものであり、重合終了後の微粒

子に内孔のないものや内孔が非対称的に偏ったものが多く、全体としての中空の割合が低かった。この微粒子を塗膜に用いた場合、隠蔽率の劣るものとなった。また、塗料配合時の安定性にも劣るため、塗料中の凝固物の発生も多くみられた。比較例7は、モノマー成分(B)中の(B-a)成分の使用量が35%を超える場合である。得られる微粒子は、中空とならず、重合安定性に劣り、新粒子の多いものとなった。該粒子を塗膜に用いると、隠蔽性に劣り、耐水性、付着性などが著しく劣る。

【0048】比較例8は、モノマー成分(B)中の(B-c)成分が35%を超えるものである。得られた微粒子は、非中空であった。これらの微粒子を塗膜に用いると、隠蔽性の劣るものとなった。比較例9は、モノマー成分(B)中の(B-b)成分が65%未満のものである。得られた微粒子は、非中空であった。この微粒子を塗膜に用いると、隠蔽性の劣るものとなった。比較例10は、Tg(A)-Tが25℃より小さい場合、比較例11は、Tg(B)-Tが25℃より小さい場合であるが、どちらも得られる微粒子が中空にならず、重合安定性も良好ではなかった。

【0049】

【表3】

表3

サンプルNo.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	実施例6	実施例7
重合体微粒子(A)										
サンプルNo.	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A'-1	A'-2	A'-3	A-1	A-1
平均粒径(μm)	0.30	0.33	0.25	0.29	0.28	0.23	0.25	0.29	0.30	0.36
δ(A-b), p	9.25	10.51	9.28	9.25	9.19	9.93	9.25	9.92	9.25	9.25
使用量(固形分換算, 部)	100	100	100	100	100	100	100	100	30	208
モノマー成分(B)(部)										
(B-a)成分										
アクリル酸	2	2	2	2	2	2	2	2	15	2
メタクリル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
イタコン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B-b)成分										
スチレン	98	98	98	98	98	98	98	98	60	37
α-メチルスチレン	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-
p-メチルスチレン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
(B-c)成分										
メチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
エチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
アクリロニトリル	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-
エチレンジグリコールジメタクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-
ジビニルベンゼン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δ(B-b), m	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.14	9.20
δ(B-b), p	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	8.94	9.05
乳化剤										
ドデシルベンゼンスルホンNa	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5
ハイターN-08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重合開始剤										
過硫酸ナトリウム	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.5	0.5
ベンゾイルパーオキシド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(重合開始剤ナトリウム)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-
δ(B-b), m-δ(A-b), p	0.05	1.21	0.02	0.05	0.11	-0.63	0.05	-0.62	-0.11	-0.05
δ(B-b), p-δ(A-b), p	-0.15	-1.41	-0.18	-0.15	0.09	-0.83	-0.15	-0.82	-0.31	-0.20
モノマー成分(B)の重合体のT _g (℃)	100	100	100	100	100	100	100	100	120	86
重合温度T(℃)	60	60	60	60	60	60	60	60	80	80
T _g (A)-T(℃)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
T _g (B)-T(℃)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
重合終了後										
平均粒径/平均内径(μm)	0.40/0.25	0.45/0.12	0.35/0.15	0.42/0.25	0.43/0.28	0.29/-	0.28/-	0.37/0.03	0.48/0.12	0.37/0.22
平均粒径/平均内径(比)	0.62	0.27	0.46	0.50	0.65	-	-	0.08	0.25	0.60
pH	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0	1.8	2.0
新粒子発生の有無	なし	ややあり	微小	なし	なし	ややあり	多量	ややあり	ややあり	なし
重合安定性	○	○	○△	○△	○	○△	×	△	○△	○

[0050]

19

(11)

20

特開平4-279637

[表4]

表4

サンプル名	比較例4	比較例5	比較例8	比較例9	比較例6	比較例7	比較例10	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
	0-4	0-5	P-8	P-9	0-6	0-7	P-10	0-8	0-9	0-10	0-11
重合体組成 (A)	4-1	4-1	4-4	4-4	4-4	4-4	4-5	4-5	4-5	4-4	4-4
サンプル名	0-30	0-30	0-25	0-25	0-25	0-25	0-28	0-28	0-28	0-28	0-28
平均分子量 (μm)	9.25	9.25	9.25	9.25	9.25	9.25	9.19	9.19	9.19	9.15	9.25
δ (A-b) . p	5	400	50	50	50	50	80	80	80	80	80
使用量 (固形分換算、%)											
モノマー成分 (B) (部)											
(B-a) 成分	2	2	0.5	20	-	40	0.5	0.5	15	2	2
アクリル酸											
メタクリル酸											
イタコン酸											
(B-b) 成分			84.5	70	100	60	24.5	20	50	98	65
スチレン	25	30	-	-	-	-	75	29.5	-	-	-
α-メチルスチレン	50	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
β-メチルスチレン											
(B-c) 成分	13	20	15	10	-	-	-	30	25	-	35
メチルメタクリレート								20	15	-	-
エチルメタクリレート								-	-	-	-
ブチルメタクリレート								-	-	-	-
オクチルメタクリレート								-	-	-	-
ステアリン酸グリセリンモノメタクリレート								-	-	-	-
ジビニルベンゼン	2							-	-	-	-
σ (B-b) . m	8.92	9.13	9.9	9.9	9.9	9.9	8.94	9.18	9.3	9.3	9.3
δ (B-b) . p	8.79	9.04	9.1	9.1	9.1	9.1	8.82	9.04	9.1	9.1	9.1
乳化剤											
トリス(2-エチルヘキシル)スルホナ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5
ハイチノール-N-08											
重合体組成	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5
重合体組成											
ベンゾイルパーオキサイド											
(重合体組成換算、%)											
δ (B-b) . m-g (A-b) . p	-0.33	-0.12	0.05	0.05	0.05	0.05	-0.25	-0.01	0.05	0.15	0.05
δ (B-b) . p-g (A-b) . p	-0.46	-0.21	-0.15	-0.15	-0.15	-0.15	-0.37	-0.15	-0.15	-0.15	-0.15
モノマー成分 (B) の重合体のT _g (°C)											
重合体T _g (°C)	108	102	101	120	100	141	105	70	115	100	68
T _g (A) . T _g (°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
T _g (B) . T _g (°C)	49	49	45	45	45	45	27	27	27	41	29
T _g (B) . T _g (°C)	48	48	41	60	40	81	25	-10	35	20	32
重合体T _g											
重合体T _g /重合体T _g (μm)	0.85/0.84	0.33/	0.41/0.29	0.45/0.27	0.43/0.08	0.43/	0.40/0.22	0.37/	0.35/	0.37/	0.35/
平均分子量/平均分子量	0.05	0.05	0.62	0.59	0.18	1.5	0.56	2.0	1.8	2.0	2.0
pH	2.8	2.0	2.2	1.7	2.3	多量	2.0	なし	ややあり	なし	なし
新粒子発生の有無	ややあり	なし	なし	微小	なし	多量	なし	なし	ややあり	なし	なし
重合体安定性	Δ	Δ	○	○	Δ	××	○	Δ	Δ	○Δ	○×

[0051]

40 [表5]

表5

サンプルNo.	塗料配合(部)			塗膜物性				
	二酸化チタン	中空粒子	バインダー	隠蔽率(%)	光沢(%)	耐水性	密着性	フィルム強度(kg/cm ²)
ベース	75	-	74	72.3	78	△	△	23
ブランク	60	-	77.75	63.5	83	○	○	31
P-1	60	3.75	74	72.5	90	○	○	33
P-2	60	3.75	74	70.8	84	△	△	26
P-3	60	3.75	74	71.8	89	○	○	32
P-4	60	3.75	74	72.1	90	○	○	32
P-5	60	3.75	74	72.7	88	○	○	34
P-6	60	3.75	74	69.2	86	○	○	35
P-7	60	3.75	74	72.0	85	○	○	37
P-8	60	3.75	74	72.3	90	○	○	34
P-9	60	3.75	74	71.9	88	○	○	35
P-10	60	3.75	74	72.1	90	○	○	32
Q-1	60	3.75	74	63.3	83	○	○	31
Q-2	60	3.75	74	63.7	72	××	××	18
Q-3	60	3.75	74	65.2	84	○	○	30
Q-4	60	3.75	74	62.8	82	○	△	28
Q-5	60	3.75	74	63.8	79	△	△	25
Q-6	60	3.75	74	67.3	84	○	△	27
Q-7	60	3.75	74	61.6	65	××	××	15
Q-8	60	3.75	74	62.5	77	△	○	30
Q-9	60	3.75	74	62.3	75	△	○	79
Q-10	60	3.75	74	62.7	72	△	△	25
Q-11	60	3.75	74	61.3	78	△	○	30

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、中空ポリマー微粒子を水性媒体中において重合を行う簡易なプロセスによって、重合後の後処理の必要がなく安定性よく、かつ工業的に製造でき、今まで不可能であった隠蔽性、光沢、密着性、塗膜強度、耐水性、耐アルカリ性を飛躍的に向上させる中空ポリマー微粒子を提供することができる。本発明の中空ポリマー微粒子は、前記した特異な光学性能を有し、隠蔽性、光沢、密着性、塗膜強度、耐水性、耐

30

アルカリ性が優れていることにより、主として高隠蔽性、軽量などを利用して、ピグメントなどとして用いられる。例えば、塗料、紙塗工用、インキ、カーベット用、紙用内添剤などに広く利用でき、通常の中空粒子では発現し得なかった前記の特徴によって、有用なものである。また、カプセル機能の特徴を生かして、内部に溶剤、可塑剤、香料、インク、農薬、医薬などの物質を含有させることができる。さらに、保温性、遮音性材料としても有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.